

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

BSKB 703-205-8002  
Kamo et al  
0071-0470P  
March 4, 2002  
2062

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 9月 6日

出願番号

Application Number:

特願 2001-270006

[ ST.10/C ]:

[ JP 2001-270006 ]

出願人

Applicant(s):

旭化成株式会社

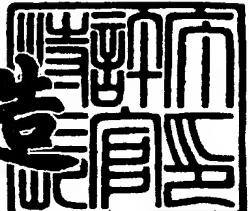
J1046 U.S. PTO  
10/086852  
03/04/02



2002年 2月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特 2002-3004987

【書類名】 特許願  
【整理番号】 X13-01025  
【提出日】 平成13年 9月 6日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08L 67/03  
C08L 71/12

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式会社内  
【氏名】 加茂 弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式  
会社内  
【氏名】 小野 尚志

【特許出願人】

【識別番号】 000000033  
【氏名又は名称】 旭化成株式会社  
【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 特異なモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2種類以上の異なる熱可塑性樹脂及び亜鉛化合物とからなる組成物であって、分散相におけるTEM-EDXにより得られるZn元素の存在比(R)が0.0005以上であり、Rm=0の場合、Rd>Rmを満たし、Rm≠0の場合、150Rm>Rd>Rmを満たすことを特徴とするモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物。ここでZn元素の存在比(R)=(Zn元素のL $\alpha$ 線カウント数)/(C元素のK $\alpha$ 線カウント数)、Rd:分散相におけるR、Rm:連続相におけるR。

【請求項2】 分散相が主に液晶ポリエステル(a)から構成され、連続相が主に(a)成分と異なる熱可塑性樹脂(b)から構成されることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 (b)成分が主にポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルファン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスチレン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】 (a)成分が1~50質量部、(b)成分が99~50質量部であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】 (a)成分と(b)成分の合計量100質量部に対して、亜鉛化合物が0.001~3質量部であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】 亜鉛化合物がZnOであることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】 (b)成分がポリフェニレンエーテル系樹脂であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項8】 (b)成分が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -

不飽和カルボン酸無水物により官能化されたポリフェニレンエーテル系樹脂であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項9】 ポリフェニレンエーテル系樹脂が $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物により官能化される反応温度が210℃以下で、かつポリフェニレンエーテル系樹脂が固体状態のままで官能化されることを特徴とする請求項8に記載の樹脂組成物。

【請求項10】 (a) 成分と(b) 成分の合計量100質量部に対して、(c)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物により官能化された芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物ブロック共重合体および/または $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物により官能化された芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物部分水添ブロック共重合体0.1～30質量部添加することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の樹脂組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、特異なモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物であって、耐衝撃性、特にダート衝撃特性に優れ、同時に耐熱性、引張り特性、難燃性が高いレベルで達成できる樹脂組成物に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

一般に、ポリフェニレンエーテルは耐熱性、耐熱水性、寸法安定性および機械的、電気的性質などの優れた性質を有する樹脂であるが、一方、その溶融粘度が高いために成形性が悪い、すなわち流動性が悪い、または耐薬品性が悪い、耐衝撃性が低い、等の欠点を有している。ポリフェニレンエーテルのこのような欠点を改良するためポリフェニレンエーテルと他の樹脂とのアロイ化が従来から行われてきた。

##### 【0003】

例えば、ポリフェニレンエーテルにポリスチレンやハイインパクトポリスチレ

ンなどをアロイ化することにより、流動性が改良されることが広く知られているが、難燃性や耐熱性が低下する、等の問題があった。

一方、例えば特開昭56-115357号公報に、液晶ポリエステルにポリフェニレンエーテルなどの重合体を配合し、ポリフェニレンエーテルの溶融加工性を改良することが提案されているが、耐衝撃性において十分ではなかった。また特開平2-97555号公報には、はんだ耐熱性を向上させる目的で液晶ポリエステルに各種のポリアリレンオキサイドを配合することが提案され、さらには特開平6-122762号公報には、アミン類で変性したポリフェニレンエーテルと液晶ポリエステルを配合することが提案されているが、いずれもダート衝撃性、耐熱性、引張り特性、難燃性のバランスにおいては十分ではなかった。

#### 【0004】

また、ポリフェニレンエーテルと液晶ポリエステルをアロイ化する際に、有機シランカップリング剤を添加することが、特開平5-117505号公報、特開平9-111103号公報に提案されているが、いずれもダート衝撃性、耐熱性、引張り特性、難燃性のバランスにおいては十分ではなかった。また特開平5-86288号公報に強度、剛性のリサイクル保持性を高める方法が提案されているが、耐衝撃性において十分ではなかった。

また特開平4-202462号公報に、エポキシ基を含有するポリマーにより相溶化し、耐衝撃性を向上させることができることが提案されているが、ダート衝撃性、耐熱性、引張り特性、難燃性のバランスにおいては十分ではなかった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特異なモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物であって、耐衝撃性、特にダート衝撃特性に優れ、同時に耐熱性、引張り特性、難燃性を高いレベルで達成できる樹脂組成物を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を達成するため銳意研究を重ねた結果、2種以上の異なる熱可塑性樹脂に亜鉛化合物を必須成分とし、各樹脂成分の特定範囲の組み合わ

せにより、Zn元素の存在が特異なモルフォロジーを形成しうることを見いだし、それが耐衝撃性、特にダート衝撃特性に優れた効果を發揮することを見出し、さらに耐衝撃性、耐熱性、引張り特性、難燃性を高いレベルで達成できることがわかり、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は下記の通りである。

## 【0007】

1. 2種類以上の異なる熱可塑性樹脂及び亜鉛化合物とからなる組成物であって、分散相におけるTEM-EDXにより得られるZn元素の存在比(R)が0.0005以上であり、R<sub>m</sub>=0の場合、R<sub>d</sub>>R<sub>m</sub>を満たし、R<sub>m</sub>≠0の場合、150R<sub>m</sub>>R<sub>d</sub>>R<sub>m</sub>を満たすことを特徴とするモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物。ここでZn元素の存在比(R)=(Zn元素のL<sub>α</sub>線カウント数)/(C元素のK<sub>α</sub>線カウント数)、R<sub>d</sub>:分散相におけるR、R<sub>m</sub>:連続相におけるR、

## 【0008】

2. 分散相が主に液晶ポリエステル(a)から構成され、連続相が主に(a)成分と異なる熱可塑性樹脂(b)から構成されることを特徴とする上記1に記載の樹脂組成物、

3. (b)成分が主にポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルファン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスチレン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする上記1または2に記載の樹脂組成物、

## 【0009】

4. (a)成分が1~50質量部、(b)成分が99~50質量部であることを特徴とする上記1~3のいずれかに記載の樹脂組成物、

5. (a)成分と(b)成分の合計量100質量部に対して、亜鉛化合物が0.001~3質量部であることを特徴とする上記1~4のいずれかに記載の樹脂組成物、

6. 亜鉛化合物がZnOであることを特徴とする上記1~5のいずれかに記載

の樹脂組成物、

## 【0010】

7. (b) 成分がポリフェニレンエーテル系樹脂であることを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の樹脂組成物、

8. (b) 成分が、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物により官能化されたポリフェニレンエーテル系樹脂であることを特徴とする上記1～7のいずれかに記載の樹脂組成物、

9. ポリフェニレンエーテル系樹脂が $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物により官能化される反応温度が210℃以下で、かつポリフェニレンエーテル系樹脂が固体状態のままで官能化されることを特徴とする上記8に記載の樹脂組成物、

## 【0011】

10. (a) 成分と(b) 成分の合計量100質量部に対して、(c)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物により官能化された芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物ブロック共重合体および/または $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物により官能化された芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物部分水添ブロック共重合体0.1～30質量部添加することを特徴とする上記1～9のいずれかに記載の樹脂組成物

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

以下、本願発明について具体的に説明する。

本発明で使用する樹脂組成物は、2種以上の異なる熱可塑性樹脂と亜鉛化合物を必須成分とする必要がある。さらに透過型電子顕微鏡（以下、TEMと略すことがある。）により得られるモルフォロジーにおいて、分散相におけるTEM-EDX（一般に透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光装置と呼ばれるもので、TEM観察において、各相における存在する元素の定性、定量を可能とするもの。）により得られるZn元素の存在比（R）が0.0005以上であり、Rm=0の場合、Rd>Rmを満たし、Rm≠0の場合、150Rm>Rd>R

$m$ を満たすことを特徴とするモルフォロジーを形成しうる。ここで $Z_n$ 元素の存在比 ( $R$ ) = ( $Z_n$ 元素の $L\alpha$ 線カウント数) / ( $C$ 元素の $K\alpha$ 線カウント数)  
、 $R_d$  : 分散相における $R$ 、 $R_m$  : 連続相における $R$ 。

## 【0013】

ここで $Z_n$ 元素の存在比 ( $R$ ) は、以下のように定義される。すなわち、射出成形により得られた、厚み3.2mm、長さ216mmのASTM規格に従ったダンベル状試験片の中央部のコア部を約100nmの厚みに切削し、無染色にてTEM観察を実施し、分散相及び連続相を各々、TEM-EDXを用い、 $Z_n$ 元素、および $C$ 元素の $K\alpha$ 線のカウント数を測定する。そして各相において、異なるスポットを10点、点分析し、その10点の平均カウント数をとる。また、この時のスポットサイズは、分散相を測定する場合、分散相の粒子径より小さくなるよう設定して測定を行う。この平均カウント数を、 $Z_n$ 元素の $L\alpha$ 線カウント数、 $C$ 元素の $K\alpha$ 線カウント数とする。そして以下の式に従って、 $Z_n$ 元素の存在比 ( $R$ ) が与えられる。

$Z_n$ 元素の存在比 ( $R$ ) =

( $Z_n$ 元素の $L\alpha$ 線カウント数) / ( $C$ 元素の $K\alpha$ 線カウント数)

## 【0014】

また $R_m=0$ の場合、 $R_d > R_m$ を満たし、 $R_m \neq 0$ の場合、 $150R_m > R_d > R_m$ を満たすことから、本発明において添加される亜鉛化合物由来の亜鉛元素が連続相中よりも、分散相中の方に多く偏在することが特徴である。さらに、分散相中に存在する亜鉛元素の割合は、ある特定の範囲内にあることが重要であり、このことが特にダート衝撃性特性の発現に大いに効果を發揮するものである。よってダート衝撃性の観点から、分散相における $Z_n$ 元素の存在比 ( $R$ ) は、0.0005以上であることが好ましく、さらに0.001以上であることが好ましい。そしてダート衝撃性の観点から、 $R_m=0$ の場合は、 $R_d > R_m$ であることが好ましい。そして $R_m \neq 0$ の場合は、 $150R_m > R_d > R_m$ であることが好ましく、 $100R_m > R_d > 2R_m$ がより好ましく、さらには $50R_m > R_d > 4R_m$ であることが特によく好ましい。

## 【0015】

ここで本発明で使用する亜鉛化合物は、亜鉛元素を含む化合物である。具体的には、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、金属亜鉛などが挙げられる。さらに酸化亜鉛であるZnOが好ましく用いられる。

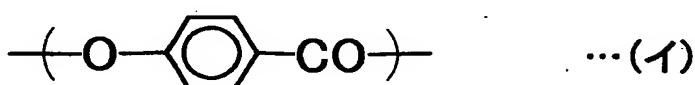
さらに分散相は主に液晶ポリエステル(a)から構成され、連続相は主に(a)成分と異なる熱可塑性樹脂(b)から構成されることが好ましい。

## 【0016】

本発明の(a)液晶ポリエステルとは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルで、公知のものを使用できる。例えば、p-ヒドロキシ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートを主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸および2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸、ならびに4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよびテレフタル酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステルなどが挙げられ、特に制限はない。本発明で使用される(a)液晶ポリエステルとしては、下記構造単位(イ)、(ロ)、および必要に応じて(ハ)および/または(ニ)からなるものが好ましく用いられる。

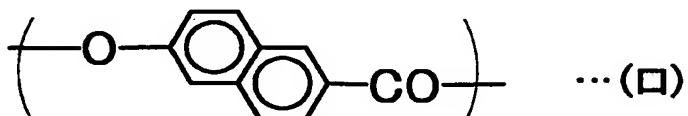
## 【0017】

## 【化1】



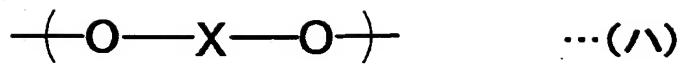
## 【0018】

## 【化2】



## 【0019】

【化3】



【0020】

【化4】

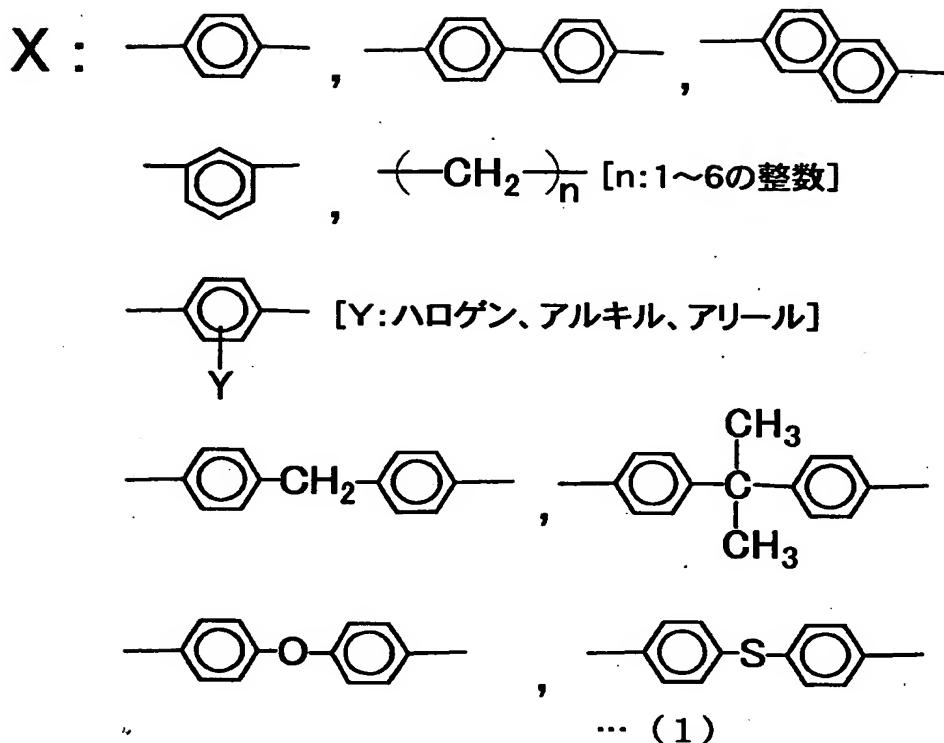


【0021】

ここで、構造単位（イ）、（ロ）はそれぞれ、p-ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステルの構造単位と、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸から生成した構造単位である。構造単位（イ）、（ロ）を使用することにより、優れた耐熱性、流動性や剛性などの機械的特性のバランスに優れた本発明の熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。上記構造単位（ハ）、（二）中のXは、下記（1）よりそれぞれ任意に1種あるいは2種以上選択することができる。

【0022】

## 【化5】



## 【0023】

構造式（ハ）において好ましいのは、エチレングリコール、ハイドロキノン、4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、2, 6 -ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールAのそれぞれから生成した構造単位であり、さらに好ましいのは、エチレングリコール、4, 4' -ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンのそれぞれから生成した構造単位であり、特に好ましいのは、エチレングリコール、4, 4' -ジヒドロキシビフェニルのそれぞれから生成した構造単位である。構造式（ニ）において好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6 -ジカルボキシナフタレンのそれぞれから生成した構造単位であり、さらに好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸のそれぞれから生成した構造単位である。

## 【0024】

構造式（ハ）および構造式（ニ）は、上記に挙げた構造単位を少なくとも1種あるいは2種以上併用することができる。具体的には、2種以上併用する場合として、構造式（ハ）においては、1) エチレングリコールから生成した構造單

位／ハイドロキノンから生成した構造単位、2) エチレングリコールから生成した構造単位／4, 4' -ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、3) ハイドロキノンから生成した構造単位／4, 4' -ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、などを挙げることができる。

## 【0025】

また、構造式(二)においては、1) テレフタル酸から生成した構造単位／イソフタル酸から生成した構造単位、2) テレフタル酸から生成した構造単位／2, 6-ジカルボキシナフタレンから生成した構造単位、などを挙げができる。ここでテレフタル酸の量は2成分中、好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上、特に好ましくは80質量%以上である。テレフタル酸の量を2成分中40質量%以上とすることにより、比較的に流動性、耐熱性が良好な樹脂組成物となる。(a) 液晶ポリエステル成分中の構造単位(イ)、(ロ)、(ハ)、(二)の使用量の割合は特に限定されない。ただし、構造単位(ハ)と(二)は基本的にはほぼ等モル量となる。

## 【0026】

また、構造単位(ハ)、(二)からなる構造単位(ホ)を、(a)成分中の構造単位として使用することもできる。具体的には、1) エチレングリコールとテレフタル酸から生成した構造単位、2) ハイドロキノンとテレフタル酸から生成した構造単位、3) 4, 4' -ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸から生成した構造単位、4) 4, 4' -ジヒドロキシビフェニルとイソフタル酸から生成した構造単位、5) ピスフェノールAとテレフタル酸から生成した構造単位、などを挙げることができる。

## 【0027】

## 【化6】



## 【0028】

(a) 液晶ポリエステル成分には、必要に応じて本発明の特徴と効果を損なわない程度の少量の範囲で、他の芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒ

ドロキシカルボン酸から生成する構造単位を導入することができる。(a) 成分が溶融時に液晶状態を示し始める温度(以下「液晶開始温度」という)は、好ましくは150~350℃、さらに好ましくは180~320℃である。液晶開始温度をこの範囲にすることは、得られる樹脂組成物を好ましい耐熱性と成形加工性バランスの良いものとし得る。

## 【0029】

(a) 液晶ポリエステル成分の25℃、1MHzにおける誘電正接( $\tan \delta$ )は、好ましくは0.03以下であり、さらに好ましくは0.025以下である。この誘電正接の値が小さければ小さいほど、誘電損失は小さくなり、本発明の樹脂組成物を電気・電子部品の原料として用いる時、発生する電気的ノイズが抑制され好ましい。特に25℃、高周波数領域下、すなわち1~10GHz領域において、誘電正接( $\tan \delta$ )は、好ましくは0.03以下であり、さらに好ましくは0.025以下である。

## 【0030】

(a) 液晶ポリエステル成分の見かけの溶融粘度(液晶開始温度+30℃、かつずり速度100/秒)は、好ましくは100~30,000ポイズ、さらに好ましくは100~20,000ポイズ、特に好ましくは100~10,000ポイズである。見かけの溶融粘度をこの範囲にすることは、得られる組成物の流動性を好ましいものとし得る。

## 【0031】

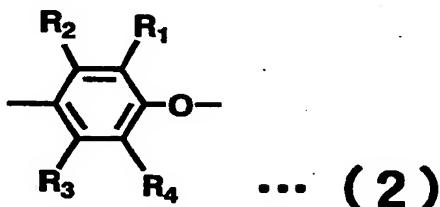
次に本発明で使用する(b)成分は、前述の(a)成分と異なる熱可塑性樹脂であることが好ましい。熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリシクロヘキサメチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル、ポリアミド6、ポリアミド66等に代表されるポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルファン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロ

ニトリルーブタジエンースチレン共重合体等に代表されるポリスチレン系樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリシクロオレフィン等に代表されるポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。これらの単独あるいは2種以上の組合せが用いられる。中でもダート衝撃特性、耐熱性、引張り特性、難燃性の観点からポリフェニレンエーテル系樹脂が好ましい。

ここで本発明で使用されるポリフェニレンエーテル系樹脂とは、(2)の繰り返し単位構造

【0032】

【化7】



【0033】

( $R_1$ 、 $R_4$ は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、アミノアルキル、炭化水素オキシを表わす。 $R_2$ 、 $R_3$ は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニルを表わす。)からなり、還元粘度( $0.5 \text{ g/dl}$ 、クロロホルム溶液、 $30^\circ\text{C}$ 測定)が、好ましくは $0.15 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ の範囲にあるホモ重合体、及び/または共重合体である。より好ましい還元粘度は、 $0.20 \sim 0.70 \text{ dl/g}$ の範囲で、最も好ましくは $0.40 \sim 0.60$ の範囲である。

【0034】

このポリフェニレンエーテル系樹脂の具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)、等が挙げられ、さらに、2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば

、2, 3, 6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)が好ましい。

## 【0035】

本発明で使用するポリフェニレンエーテル系樹脂の製造方法の例として、米国特許第3306874号明細書記載の第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、2, 6-キシレノールを酸化重合する方法がある。米国特許第3306875号、同第3257357号および同第3257358号の明細書、特公昭52-17880号、特開昭50-51197号および同63-152628号の各公報等に記載された方法もポリフェニレンエーテル系樹脂の製造方法として好ましい。

ポリフェニレンエーテル系樹脂は、重合工程後のパウダーのまま用いてもよいし、押出機などを用いて、N<sub>2</sub>ガス雰囲気下あるいは非N<sub>2</sub>ガス雰囲気下、脱気下あるいは非脱気下にて溶融混練することによりペレット化して用いてもよい。

## 【0036】

ポリフェニレンエーテル系樹脂は、ダート衝撃性の観点から、以下の官能化化合物により官能化されたものが好ましい。すなわち、ここで官能化化合物は、不飽和結合を有する化合物であり、特に二重結合を有する化合物が好ましい。具体例としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアリレート、メチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ステアリルアクリレート、スチレンなどの化合物が挙げられる。そしてさらにダート衝撃性の観点から、α, β-不饱和カルボン酸あるいはα, β-不饱和カルボン酸無水物が好ましい。すなわちさらに具体的にはマレイン酸、フマル酸、あるいは無水マレイン酸などが挙げられる。特に無水マレイン酸がより好ましく用いられる。

## 【0037】

これらの官能化化合物により官能化する方法として、ラジカル発生剤存在下あ

るいは非存在下で押出機などを用い、脱揮下あるいは非脱揮下にて溶融状態で官能化してもよい。あるいはラジカル発生剤存在下あるいは非存在下で、非溶融状態で、すなわち室温以上、かつ融点以下の温度範囲にてポリフェニレンエーテルが固体状態のままで、官能化することが耐衝撃性の観点から好ましい。この際、ポリフェニレンエーテルの融点は、示差熱走査型熱量計（DSC）での測定において、20℃／分で昇温するときに得られる温度-熱量グラフで観測されるピークのピーカップ温度で定義され、ピーカップ温度が複数ある場合にはその内の最高の温度で定義される。さらに室温以上、かつガラス転移温度である210℃以下の温度範囲にてポリフェニレンエーテルが固体状態のままで、官能化することが耐衝撃性の観点から、さらに好ましい。

## 【0038】

また、ポリフェニレンエーテル系樹脂は、本発明の特徴と効果を損なわない範囲内にて、必要に応じて芳香族ビニル系重合体を含んでいてもよい。芳香族ビニル系重合体として、例えば、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体などが挙げられる。

本発明で使用する（c）成分は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物により官能化された芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物ブロック共重合体および/または $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物により官能化された芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物部分水添ブロック共重合体である。すなわち、芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物ブロック共重合体が $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物により官能化されたポリマーである。そして、芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物部分水添ブロック共重合体が $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物により官能化されたポリマーである。これらを各々単独で用いてもよいし、併用して用いてもよい。さらにここで芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物のブロック共重合体とは、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックセグメントと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックセグメントとから成るブロック共重合体である。

## 【0039】

芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、 $p$ -メチルスチレン、1,1-ジフェニルスチレン、等の中から選ばれた少なくとも1種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。そして、共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、フェニル-1,3-ブタジエン等の中から選ばれた少なくとも1種以上が選択でき、中でもブタジエン、イソブレン、およびこれらの組み合わせが好ましい。

## 【0040】

さらにここで、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物などの官能化化合物は、具体的にはマレイン酸、フマル酸、あるいは無水マレイン酸などが挙げられる。特に無水マレイン酸がより好ましく用いられる。

またこれら官能化化合物により、該共重合体を官能化する方法としては、押出機などを用いてラジカル開始剤存在下あるいは非存在下、溶融混練して行われてもよいし、溶液下にて反応させてもよい。

## 【0041】

さらに(c)成分は、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体が水素添加により部分水添され、かつ上記官能化化合物により官能化されたポリマーであることが、耐熱性、耐熱劣化特性の観点から好ましい。さらにその水素添加率は5~100%のものが好ましい。さらに熱安定性の観点から水素添加率が50%以上のものがより好ましい。この部分水添ブロック共重合体に係わる構造上の特徴は、特開昭61-34049号公報に詳細に記載された要件を満たしたものであれば1種または2種以上を併用できる。例えば、この部分水添ブロック共重合体の具体例として、旭化成(株)より「タフテック(登録商標)」の名前で販売されているものなどが挙げられる。さらにこれらの部分水添ブロック共重合体が、官能化化合物により官能化されたポリマーの具体例として、旭化成(株)より「タフテックMシリーズ(登録商標)」の名前で販売されているものなどが挙げられる。またこの官能化率(官能化化合物と部分水添ブロック共重合体の質量分率で定義される。)は、0.1~10%が好ましく、より好ましく

は0.3~5%である。この官能化率が0.1%より小さいとダート衝撃性の改良効果が十分でなく、また10%より多いと耐熱性の低下を招き、好ましくない。

## 【0042】

本発明で使用する(a)液晶ポリエステルの好ましい配合量は、1~50質量部で、好ましくは2~40質量部で、さらに好ましくは3~20質量部である。この配合量が50質量部より多いと、十分な耐衝撃性が得られない。この配合量が1質量部より少ないと、十分な流動性が得られない。

本発明で使用する(b)(a)と異なる熱可塑性樹脂の配合量は、99~50質量部で、好ましくは98~60質量部で、さらに好ましくは97~80質量部である。この配合量が99質量部より多いと、流動性が低下してしまう。この配合量が1質量部より少ないと、十分な引張り伸び特性と外観が得られない。

## 【0043】

本発明で使用する亜鉛化合物の配合量は、(a)成分と(b)成分の合計量100質量部に対して、0.001~3質量部が好ましく、さらに0.01~2質量部が好ましく、さらに0.1~1質量部が好ましい。この配合量が0.001質量部より少ないと、十分なダート衝撃性が発現しにくく、3質量部より多いと、比重が大きくなってしまうだけである。

## 【0044】

本発明で使用する(c)成分 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物により官能化された芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物ブロック共重合体および/または $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸あるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物により官能化された芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物部分水添ブロック共重合体の配合量は、(a)成分と(b)成分の合計量100質量部に対して、0.1~30質量部が好ましく、さらに0.2~10質量部が好ましく、さらに0.5~5質量部がより好ましい。この配合量が0.1質量部より少ないと十分なダート衝撃性が発現しにくく、30質量部より多いと、耐熱性と難燃性が低下してしまう。

## 【0045】

本発明では、上記の成分の他に、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の附加的成分、例えば、酸化防止剤、難燃剤（有機リン酸エステル系化合物、無機リン系化合物、芳香族ハロゲン系難燃剤など）、エラストマー（エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／1-ブテン共重合体、エチレン／プロピレン／非共役ジエン共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン／プロピレン-*g*-無水マレイン酸共重合体、ABSなどのオレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエスチルエラストマー、未官能化ビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体、未官能化ビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物）、可塑剤（オイル、低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類、等）、難燃助剤、耐候（光）性改良剤、スリップ剤、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわない。また本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて、無機フィラーを添加してもよい。ここで、無機フィラーとは、ガラス纖維、カーボン纖維、ウイスカー、マイカ、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、ワラストナイト、導電性金属纖維、導電性カーボンブラック、等である。中でもガラス纖維が好ましい。また、ガラス纖維などの纖維状充填剤はエチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

## 【0046】

本発明の樹脂組成物は種々の方法で製造することができる。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンパリーミキサー等による加熱溶融混練方法が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた溶融混練方法が最も好ましい。この際の溶融混練温度は、特に限定されるものではないが、通常150～350℃の中から任意に選ぶことができる。

このようにして得られる本発明の樹脂組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形、押出成形、中空成形により、各種部品の成形体として成形できる。特に射出成形は、その高い剪断力を利用しやすいため、(a)成分の液晶

ポリエステルをより纖維状に形成させやすいため、非常に好ましい成形方法である。これらの各種部品は、例えば自動車部品や電子・電気部品に代表される家電・OA部品などに適している。

## 【0047】

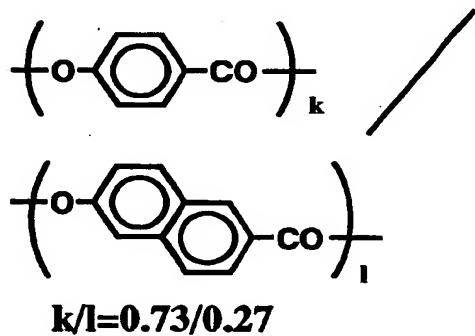
本発明を以下、実施例に基づいて説明する。但し本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

## (製造例1) 液晶ポリエステル(LCP-1)の製造例

窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフト酸、無水酢酸を加熱溶融し、重縮合することにより、以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル(LCP-1)を得た。なお、組成の成分比はモル比を表す。

## 【0048】

## 【化8】



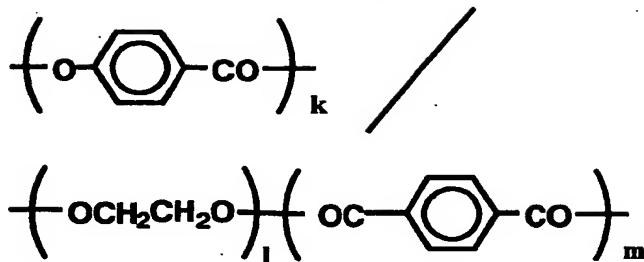
## 【0049】

## (製造例2) 液晶ポリエステル(LCP-2)の製造例

窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、ポリエチレンテレフタレート、無水酢酸を加熱溶融し、重縮合することにより、以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル(LCP-2)を得た。なお組成の成分比はモル比を表す。

## 【0050】

【化9】



$$k/l/m=0.82/0.18/0.18$$

【0051】

(製造例3) 官能化されたポリフェニレンエーテル (PPE-1) の製造例  
 2, 6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た還元粘度0.42のポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)を以下の原料ポリフェニレンエーテルとして用いた。

オートクレーブ槽に無水マレイン酸0.5kgを仕込み、三井鉱山(株)社製  
 ヘンシェルミキサーFM10C/I型と配管で接続した。ヘンシェルミキサーには  
 原料ポリフェニレンエーテルの粉末2kgを仕込み、窒素気流で槽内を置換し  
 つつ、600rpmで攪拌した。その後、ミキサーのジャケットに200°Cのオ  
 イルを送り、原料ポリフェニレンエーテル粉末が190°Cになるまで加熱した。  
 一方、オートクレーブ槽はオイルバスに入れ、槽内の無水マレイン酸の温度が1  
 90°Cとなるように調整した。原料ポリフェニレンエーテル粉末と無水マレイン  
 酸の温度が190°Cで安定した時点で、オートクレーブ槽からヘンシェルミキサ  
 ーの方向へ窒素1L/分を流し、ヘンシェルミキサーには無水マレイン酸と窒素  
 の混合ガスが送られた。この時、ヘンシェルミキサーの窒素の出口バルブを解放  
 し、無水マレイン酸と窒素の混合ガスが連続的に流通できるようにした。そのま  
 ま攪拌とガスの流通を20分間継続した。20分後、装置ジャケットから200  
 °Cオイルを抜き取り、代わりに室温のオイルを送ってミキサー槽内のポリフェニ  
 レンエーテル粉末を室温にまで冷却した。そして得られたポリフェニレンエーテル  
 粉末に対し、熱アセトンにて抽出操作を行い、未反応の無水マレイン酸を除去  
 し、官能化されたポリフェニレンエーテル (PPE-1) を得た。滴定により求

められた無水マレイン酸付加量は0.56質量部であった。

#### 【0052】

(製造例4) ポリフェニレンエーテル(PPE-2)の製造例

2,6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た還元粘度0.43のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である。

各樹脂組成物の成形と物性評価を、以下の方法に従って実施した。

#### (1) 成形

得られたペレットを、シリンダー温度330/330/320/310℃、射速85%、金型温度90℃に設定した射出成形機[IS-80EPN:東芝機械(株)社製]を用いて成形を行った。

#### 【0053】

##### (2) Zn元素の存在比

上記(1)の成形条件にて、射出成形により、厚み3.2mm、長さ216mmのASTM規格に従ったダンベル状試験片を得た。この試験片の中央部あたりの厚み方向の中心部を流動方向に、ウルトラミクロトームを用い、切片厚み100nmに切り出し、無染色にて観察した。測定機器は日本電子(株)製、透過型電子顕微鏡JEM-2010を用い、加速電圧100kVで実施した。EDX装置は、NORAN INSTRUMENTS社製、形式:VANTAGE DS 400xを用いた。条件は、TEM加速電圧200kV、測定時間は、CK $\alpha$ カウント数が430,000カウントを超える時間まで実施した。分散相及び連続相を各々、TEM-EDXを用い、Zn元素においてはL $\alpha$ 線についてのカウント数、およびC元素においてはK $\alpha$ 線についてのカウント数を測定した。そして各相において、異なるスポットを10点、点分析し、その10点の平均カウント数をとった。また、この時のスポットサイズは、分散相を測定する場合、分散相の粒子径より小さくなるよう設定して測定を行った。この平均カウント数を、Zn元素のL $\alpha$ 線カウント数、C元素のK $\alpha$ 線カウント数とした。そして以下の式に従って、Zn元素の存在比(R)を求めた。

#### 【0054】

Zn元素の存在比(R) =

(Z n元素のL<sub>α</sub>線カウント数) / (C元素のK<sub>α</sub>線カウント数)

ここで、R<sub>d</sub>：分散相におけるR、R<sub>m</sub>：連続相におけるR、とした。そして、R<sub>m</sub>=0の場合、R<sub>d</sub>>R<sub>m</sub>を満たすものを○、満たさないものを×、とした。またR<sub>m</sub>≠0の場合、150R<sub>m</sub>>R<sub>d</sub>>R<sub>m</sub>を満たすものを○、満たさないものを×、とした。

#### 【0055】

##### (3) 耐衝撃性(ダート衝撃および延性破壊の再現性)

得られたペレットを上記(1)の成形条件にて、厚さ2.5mm、縦100mm、幅50mmの平板試験片に成形し、ダートインパクトテスター(東洋精機(株)製)を用い、落下荷重6.5kg、落下高さ100cmにて測定を行い、破壊の際の亀裂エネルギーと伝播エネルギーの和である全吸収エネルギーの値をダート衝撃(J)とした。大きい方が、耐衝撃性に優れることを意味する。また、破壊試験後の平板試験片を厚み方向から見たときに、おもりの落下した部分が伸びたように変形しているものを延性破壊、完全にくりぬかれ、変形がなく、フラットなものを脆性破壊と定義する。以下の判断基準に基づいて延性破壊性の判定を行った。試験回数n=5とした。

○：n=5いずれも延性破壊したもの。

△：n=5のうち、1～4回延性破壊し、残りが脆性破壊であったもの。

×：n=5いずれも脆性破壊したもの。

#### 【0056】

##### (4) 耐熱性(荷重たわみ温度)

得られたペレットを、上記(1)の成形条件にて、厚さ3.2mmのASTMタンザク試験片を成形した。得られた成形片を用いて、1.82MPa荷重下での加熱変形温度を測定した。

##### (5) 引張り特性

オートグラフ(AG-5000、島津製作所(株)社製)、厚み3.2mmのASTMダンベル試験片を用い、チャック間距離115mm、試験速度20mm/minで引っ張り試験を実施し、破断伸び(%)を測定した。

#### 【0057】

## (6) 難燃性

厚み1.6mm×長さ127mm×幅12.7mmのASTMタンザク試験片に成形し、Underwriters LaboratoriesのUL-94垂直燃焼試験に基づき、燃焼試験を実施した。すなわち、5本の試験片について燃焼試験を実施し、10秒間の接炎後、炎を離してから炎が消えるまでの燃焼時間を $t_1$ （秒）とし、再び10秒間の接炎後、炎を離してから炎が消えるまでの燃焼時間を $t_2$ （秒）とし、各5本について、 $t_1$ と $t_2$ の平均燃焼時間を求めた。また、UL-94の規格にしたがって、V-0、V-1、V-2の判定を実施した。

## 【0058】

## 【実施例1～4、比較例2】

液晶ポリエステル（LCP-1）とポリフェニレンエーテル（PPE-1）、亜鉛化合物として酸化亜鉛（特級グレード、和光純薬（株）製、表中「ZnO」と略した。）、を表1に示す割合で、270～310℃に設定したベントポート付き二軸押出機（ZSK-25；WERNER&PFLEIDERER社製）を用いて溶融混練しペレットとして得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し、物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

## 【0059】

## 【比較例1】

酸化亜鉛を用いなかったこと以外は、実施例1と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し、物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

## 【0060】

## 【比較例3】

表1に示す割合に配合したこと以外は、実施例4と同様に実施したが、押出機のダイスより出てくるストランドの径が、太くなったり、細くなったり、非常に不安定でペレタイズすることができず、成形、評価に至らなかった。

## 【0061】

## 【実施例5、6】

ポリフェニレンエーテル（PPE-1）の代わりにポリフェニレンエーテル（

PPE-2) を用い、無水マレイン化ブロック共重合体(旭化成(株)製、タフテック(登録商標)M1911、表中「m-SEBS」と略した。)を添加し、表1に示す割合で各成分を配合したこと以外は、実施例1と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し、物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

#### 【0062】

#### 【実施例7】

無水マレイン化ブロック共重合体を用いなかったこと以外は、実施例1と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し、物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

#### 【0063】

#### 【比較例4】

酸化亜鉛を用いなかったこと以外は、実施例5と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し、物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

#### 【0064】

#### 【実施例8】

液晶ポリエステルとしてLCP-1、LCP-2を併用したことと、表1に示した割合に各成分を配合したこと以外は、実施例1と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し、物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

#### 【0065】

【表1】

		実施例1		比較例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例3		実施例5		実施例6		実施例7		比較例4		
組成	(a)	LCP-1	5	5	5	20	45	52	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	2.5	2.5	
		LCP-2																				
(b)	PPE-1	95	95	95	80	85	48													95		
	PPE-2																					
(c)	m-SEBS																1	10	1	1		
亜鉛化合物	ZnO	0.23		4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.23							0.15	
Zn元素の存在比	分散相のR(Rd)	0.0023	0	0.004	0.0025	0.0019	—	0.0070	0.0072	0.0018	0										0.0013	
連続相のR(Rm)	Rd > Rm	0	0	0.0002	0	0.0001	0.0001	—	0	0.0002	0.0004	0	0									
(Rm=0の場合)	Rd > Rm	O	x	—	O	—	—	—	O	—	—	x	O									
(Rm≠0の場合)	150Rm > Rd > Rm	—	x	—	O	O	—	—	O	—	O	O	O	—	—							
物性	耐衝撃性 ダート衝撃 (J)	48	7.4	8.3	50	43	39	—	55	53	24	6.6	29									
	延性破壊の再現性	O	x	x	O	O	O	—	O	O	△	x	△									
性質	耐熱性 荷重たわみ温度 (°C)	184	185	185	183	181	—	180	173	184	182	182										
	引張り特性 破断伸び (%)	65	36	9	60	49	44	—	56	73	49	23	45									
	難燃性 UL規格	V-1	V-2	V-1	V-0	V-0	—	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1									

\*3:押出機による測定です。

## 【0066】

表1からわかるように、分散相にZn元素が存在することがダート衝撃特性に重要で、かつ分散相におけるZn元素の存在比は、連続相のそれよりも多いことが重要で、かつ分散相の存在比と連続相の存在比がある特定範囲内にあることが

、ダート衝撃性、耐熱性、引張り特性、難燃性のバランスに重要であることがある。

【0067】

【発明の効果】

本発明により、特異なモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物であって、耐衝撃性、特にダート衝撃特性に優れ、同時に耐熱性、引張り特性、難燃性を高いレベルで達成できる樹脂組成物を提供することが可能となった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特異なモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物であって、耐衝撃性、特にダート衝撃特性に優れ、同時に耐熱性、引張り特性、難燃性を高いレベルで達成できる樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 2種類以上の異なる熱可塑性樹脂及び亜鉛化合物とからなる組成物であって、分散相におけるTEM-EDXにより得られるZn元素の存在比(R)が0.0005以上であり、R<sub>m</sub>=0の場合、R<sub>d</sub>>R<sub>m</sub>を満たし、R<sub>m</sub>≠0の場合、150R<sub>m</sub>>R<sub>d</sub>>R<sub>m</sub>を満たすことを特徴とするモルフォロジーを形成しうる樹脂組成物。ここでZn元素の存在比(R)=(Zn元素のL<sub>α</sub>線カウント数)/(C元素のK<sub>α</sub>線カウント数)、R<sub>d</sub>:分散相におけるR、R<sub>m</sub>:連続相におけるR。

【選択図】 選択図なし

出願人履歴情報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名 旭化成株式会社